

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-320205

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

技術表示箇所

(51) IntCl.⁵

C 0 8 F 2/00

識別記号

M C V

庁内整理番号

7442-4 J

F I

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平4-154518

(22) 出願日

平成4年(1992)5月21日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者

内藤 修一

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株

式会社クラレ内

(72) 発明者

田所 慎一

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株

式会社クラレ内

(72) 発明者

中尾 公三

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株

式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の重合防止法

(57) 【要約】

【構成】 (メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時またはエステル化反応時に、重合防止剤として、酸性条件下における Fe (III) との錯体の安定度定数が 10 以上のキレート化剤と、特定の N-オキシル化合物を共存させる。

【効果】 複合型重合抑制剤を共存させる事により、(メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時およびエステル化反応時に問題となる重合物発生を防止することができる。さらに重合防止剤の添加量を削減することが可能となり、着色のより少ない高品質の製品を得ることができる。

(2)

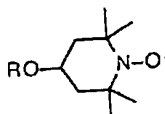
2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時またはエステル化反応時に、重合防止剤として、酸性条件下におけるFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、下記一般式(1)で表されるN-オキシル化合物を共存させることを特徴とする(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

【化1】



(1)

ただし一般式(1)において、Rは水素原子、アルキル基、アシル基を示す。

【請求項2】 キレート化剤がエチレンジアミン四酢酸またはそのアルカリ金属塩、ジエチレントリアミン五酢酸またはそのアルカリ金属塩、トランス-1, 2-シクロヘキサジアン四酢酸またはそのアルカリ金属塩である請求項1記載の(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

【請求項3】 一般式(1)におけるRが水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~8のアシル基で表されるN-オキシル化合物である請求項1記載の(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

【請求項4】 N-オキシル化合物が2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシドまたは2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-メトキシピペリジン-1-オキシドである請求項1記載の(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は(メタ) アクリル酸の重合防止方法に関するものである。更に詳しくはアクリル酸またはメタアクリル酸の精製、貯蔵もしくは輸送中またはエステル化反応時に、重合防止剤として、酸性条件下でFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、N-オキシル化合物を共存させることを特徴とする重合防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 (メタ) アクリル酸は、極めて重合しやすく、製造工程、貯蔵もしくは輸送中またはエステル化反応に使用する際に、熱、光、その他の要因によりしばしば重合トラブルを起こすことが知られている。

【0003】 従来から、(メタ) アクリル酸用の重合抑制剤として、フェノチアジン、フェニレンジアミン等の芳香族アミン類、ハイドロキノン及びその誘導体等のフェノール類化合物が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの化合物は重合抑制剤としての能力が不十分であったり、高価である等の問題を有していた。さらに(メタ) アクリル酸のモノマーとしての貯蔵安定性を確保するため多量に添加した場合には、着色の原因になったり、また蒸留操作によってのみ、重合抑制剤の除去が可能であり、その除去は容易でなかった。

【0005】 本発明者らは、前記の問題点を克服すべく、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

10 【0006】

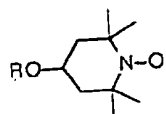
【課題を解決するための手段】 本発明者らは(メタ) アクリル酸の重合原因について詳細に解析したところ、多くの場合、(メタ) アクリル酸中に極く微量存在する鉄イオン(Fe (III))により重合が起こることを見いだした。この鉄イオン濃度は数ppb以下の、極く微量であった。この鉄イオン濃度と特殊な錯体を形成するにも拘らず、(メタ) アクリル酸と特殊な錯体を形成して、重合に至る事が判明した。最近の分析技術の進歩によってはじめて測定可能となった、この極く微量の鉄イオンの混入は避けられず、また除去する事も容易ではない。

【0007】 そこで本発明者らは重合起因となる鉄錯体を分解する物質について鋭意検討した結果、酸性条件下でFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤のみが、その効果を有する事を見だし、先に、酸性条件下でFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、フェノチアジン、芳香族アミン上のフェノール類化合物を共存させる(メタ) アクリル酸の重合防止方法を提案した。

【0008】 その後さらに鋭意検討を重ねた結果、酸性条件下におけるFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を有するN-オキシル化合物を共存させることにより、(メタ) アクリル酸の予期せぬ重合抑制効果を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 即ち、本発明は、(メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時またはエステル化反応時に、重合防止剤として、酸性条件下におけるFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、下記一般式(1)で表されるN-オキシル化合物を共存させることを特徴とする(メタ) アクリル酸の重合防止方法に関するものである。

【化2】



(1)

ただし一般式(1)において、Rは水素原子、アルキル基、アシル基を示す。

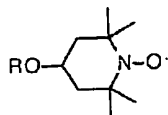
(3)

4

【0010】本発明に用いられる(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸であり、どのような製法により製造された(メタ)アクリル酸にも用いることができる。

【0011】錯体の酸性条件下での安定度定数については、例えば上野景平著作「キレート滴定法」(南江堂発行)に詳しい記述があるが、本発明で用いられる、酸性条件下で安定度定数10以上のキレート化剤として、具体的には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸(CyD TA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)がある。これらのキレート化剤はそのまま、または調製時の溶解性を考慮してナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩として用いることができる。この使用量は、特に制限はないが、(メタ)アクリル酸モノマーにたいして0.00001~0.001重量%と微量で著しい効果を発揮する。キレート化剤と共存させるN-オキシル化合物は、下記一般式(1)で表されるものが使用される。

【化3】



(1)

ただし一般式(1)において、Rは水素原子、アルキル基、アシル基を示す。そのうち適切なものは、Rが水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~8のアシル基を有する化合物であり、特に2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシルまたは2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-メトキシピペリジン-1-オキシル等が望ましく、その使用量は(メタ)アクリル酸モノマーに対して0.00001~0.05重量%、好ましくは0.0001~0.01重量%である。

【0012】この重合防止剤は、(メタ)アクリル酸とメタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレンオキサイド、ステアリルアルコール、トリブチル錫オキサイド等との反応にも使用される。その際、触媒として硫酸、p-トルエンスルホン酸、陽イオン交換樹脂等が使用されるが特に制限はない。

【0013】また、本発明の使用雰囲気は、窒素等の不活性ガス下でも有効であるが、(メタ)アクリル酸の精製時およびエステル反応使用時においては、酸素の存在下で使用する方が有効である。この場合の酸素の供給方法としては、空気バブリング方式が具体例として挙げられる。

【0014】さらに、実施例で示すように、本発明の重

合防止能力は、従来のものより格段に優れており、使用する場合もその添加量を大幅に削減することが可能となる。それ故、着色も少なくなり、特に貯蔵安定剤として用いる場合には、除去操作も必要としない。

【0015】また、本発明で使用するキレート化剤は、既知物質で毒性も低く、重金属を含有しない化合物であるため、環境汚染の問題もない。

【0016】本発明を実施する事により、従来技術の欠点を解決する事が可能となり、その工業的意義は極めて大きいものと思われる。

【0017】

【実施例】次に実施例により、具体的に説明するが、これらは、本発明を限定するものではない。なお、以下の例において、%、ppm、ppb はいずれも重量%、重量ppm、重量ppbを示すものである。

【0018】(実験手法)

重合誘導期(IP)の測定;重合防止剤の効果を判定するために、(メタ)アクリル酸モノマーが重合に至までの誘導期の測定を行った。すなわち所定量の添加物を含む(メタ)アクリル酸を調製し、その5mlを試験官に採り、シリコンゴム栓で密封した後、アクリル酸の場合、100℃、メタクリル酸の場合、110℃の油浴中に浸し、重合開始に伴って当該サンプルに濁りが発生するまでの時間を測定する。こうして得られた重合に至るまでの誘導期をIP-100(アクリル酸の場合)、またはIP-110(メタクリル酸の場合)と略記して、時間の単位で表わした。

【0019】(実施例1)メタクリル酸に、pH3におけるFe(III)との錯体の安定度定数が12.3であるEDTAの2カリウム塩(EDTA-2K)1.0ppmと、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル10ppmを添加してIP-110を測定した結果、25.0時間であった。なおこのメタクリル酸を一度焼却処理した後、1N硝酸溶液として、フレイムレス法原子吸光度法で鉄イオン濃度を測定すると、3ppbであった。

【0020】(比較例1)実施例1で使したメタクリル酸にEDTA-2K 1.0ppmのみを添加した場合のIP-110は0.1時間であった。

【0021】(比較例2)実施例1で使したメタクリル酸に2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル 10ppmのみを添加した場合のIP-110は1.8時間であった。

【0022】(実施例2)実施例1と同様にして測定した結果、0.2ppmの鉄を含有するメタクリル酸にEDTA-2Kを2.0ppm添加し、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル 10ppmを添加して、IP-110を測定した。その結果22.5時間であった。

【0023】(比較例3)実施例2と同様に、EDTA

5

-2Kのみを添加しないでIP-110を測定すると、0.5時間であった。

【0024】(実施例3~7) 実施例1と同じメタクリル酸を用いて(表1)に示す重合防止剤を添加した時のIP-110を測定した。結果を(表1)にまとめて示*

(表1)

実施例	キレート化剤 (ppm)	N-オキシ化合物 (ppm)	IP-110 (hrs)
3	EDTA-2Na 0.5	R=H 5	11.5
4	DTPA 1.0	R=CH ₃ 15	25.6
5	EDTA-2Na 1.0	R=COCH ₃ 5	18.8
6	EDTA-2Li 0.5	R=COPh 20	10.9
7	CyDTA-2K 0.5	R=C ₂ H ₅ 15	8.1

【0026】(実施例8) アクリル酸に、N-オキシ化合物として2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシルを10ppm さらにEDTA-2Naを1ppm 添加して、IP-100を測定した。その結果14.7時間であった。

【0027】(比較例4) 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシルをを添加しないで、実施例8と同様にIP-100を測定した。その結果0.1時間以内であった。

【0028】(比較例5) EDTA-2Naを添加しな

6

*す。なおpH3におけるFe(III)との錯体の安定度定数は、CyDTAで14.5、DTPAで10.5である。

【0025】

いで、実施例8と同様にIP-100を測定した。その結果1.2時間であった。

【発明の効果】本発明の重合防止方法は、複合型重合抑制剤を共存させる事により、(メタ)アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時およびエステル化反応時に問題となる重合物発生を防止する事ができる。さらに重合防止剤の添加量を削減することが可能となり、着色のより少ない高品質の製品を得る事ができる、非常に有用な重合防止方法である。

<p>94-012390/02 KURARAY COLTD 92.05.21 92JP-154518 (93.12.03) C08F 2/00 Inhibition of (meth)acrylic acid polymerisation - comprises purifying, storing, transporting or esterifying (meth)acrylic acid in presence of chelating agent forming complex with iron (III) ion and specified N-oxyl cpd. C94-005666</p>	<p>A41 E19 KURS 92.05.21 *JP 05320205-A</p>	<p>A(1-D8, 2-C) E(5-12A, 7-D5, 10-C4G, 11-Q2, 35-U)</p>	<p>PREFERRED PROCESS The chelating agent is ethylenediamine tetraacetate or its alkali metal salts, diethylenetriamine pentacetate or its alkali metal salts, diethylenetriamine pentacetate or its alkali metal salts or trans-1,2-cyclohexanediamine tetraacetate or its alkali metal salts. The N-oxyl cpd. is 2,2,6,6-tetramethyl-4-acetoxypiperidine-1-oxyl, 2,2,6,6-tetra-methyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl or 2,2,6,6-tetramethyl-4-methoxypiperidine-1-oxyl. The amt. of the chelating agent used is 0.00001 - 0.001 wt.% w.r.t. (meth)acrylic acid and the N-oxyl cpd. 0.00001 - 0.05 wt.%. EXAMPLE A mixt. of methacrylic acid (Fe content 3ppb), 1.0 ppm dicalcium ethylenediaminetetraacetate (EDTA-2K) (stability constant with Fe (III) at a pH of 3 of 12.3) and 10 ppm 2,2,6,6-tetramethyl-4-acetoxypiperidine-1-oxyl (TMAPO) had an polymn. induction period at 110°C of 25.0 hrs. compared to 0.1 hrs. and 1.8 hrs. for controls contg. only 0.1 ppm EDTA-2K or 10 ppm TMAPO. (4ppW169MODwgNo0/0).</p>	<p>J05320205-A</p>
<p>Inhibiting the polymn. of (meth)acrylic acid involves purifying, storing, transporting or esterifying (meth)acrylic acid in the presence of a chelating agent capable of producing a complex cpd. with Fe (III) having a stability constant under acid conditions of at least 10 and a N-oxyl cpd. of formula (I) as polymn. inhibitors;</p>	<p>(I)</p>	<p>R = H, alkyl or acyl USE/ADVANTAGE A trace amt. of Fe (III) in the (meth)acrylic acid results in polymn. The polymn. of (meth)acrylic acid is inhibited using reduced amts. of polymn. inhibitors to give high quality (meth)acrylic acid with less colouration.</p>		